

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-176813

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/268
C23C 16/34
H01L 21/205
// H01L 33/00

(21)Application number : 11-356459

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 15.12.1999

(72)Inventor : CHIYOUCHIYOU KAZUYUKI
SAKAMOTO KEIJI

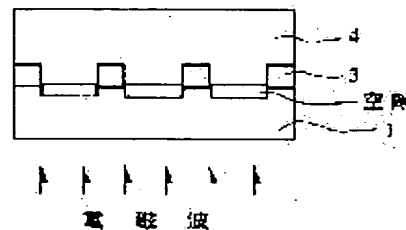
(54) METHOD FOR MANUFACTURING NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

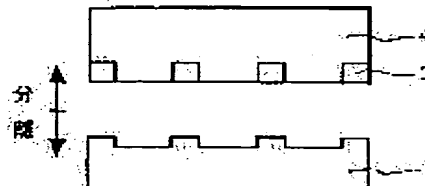
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a nitride semiconductor substrate which can obtain a nitride semiconductor substrate by satisfactorily removing a heterogeneous substrate of sapphire used to grow a nitride semiconductor substrate.

SOLUTION: At a 1st stage, a base layer 3 is formed of a nitride semiconductor on a heterogeneous transparent substrate 1. At a 2nd stage, a surface where a nitride semiconductor can be grown laterally is exposed on a flank of recessed part, by making the base layer 3 uneven by etching up to the heterogeneous substrate 1. At a 3rd stage, a 1st nitride semiconductor 4 having dislocation reduced is formed by growing the 1st nitride semiconductor 4 on the uneven base layer 3, a gap is formed between the heterogeneous substrate 1 at the bottom of the recessed part and the 1st nitride semiconductor 4. At

【電磁波を照射】



【異種基板を分離】



a 4th stage, the surface of the heterogeneous substrate 1 where the base layer 3 is not formed is irradiated with an electromagnetic wave, to separate the heterogeneous substrate on the interface between the base layer and heterogeneous substrate, thereby removing the heterogeneous substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176813

(P2001-176813A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/268		H 0 1 L 21/268	E 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
// H 0 1 L 33/00		33/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-356459

(22) 出願日 平成11年12月15日 (1999. 12. 15)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 蝶々 一幸

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 坂本 恵司

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

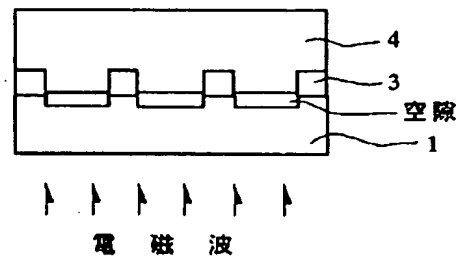
(54) 【発明の名称】 窒化物半導体基板の作製方法

(57) 【要約】

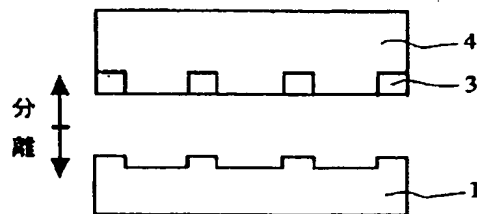
【課題】 窒化物半導体を成長させる際に用いるサファイアなどの異種基板を良好に除去して窒化物半導体基板を得ることのできる窒化物半導体基板の作製方法を提供することである。

【解決手段】 第1の工程で透明な異種基板1上に窒化物半導体からなる下地層3を成長させ、第2の工程で下地層3を異種基板1までエッチングして凹凸を形成し、凹部側面に窒化物半導体の横方向の成長が可能な面を露出させ、第3の工程で凹凸を有する下地層3上に第1の窒化物半導体4を成長させ転位の低減された第1の窒化物半導体4を形成すると共に凹部底部の異種基板1と第1の窒化物半導体4との間に空隙を形成させ、その後第4の工程で下地層3の形成されていない異種基板1の面に電磁波を照射し下地層と異種基板との界面で分離して異種基板を取り除く。

【電磁波を照射】



【異種基板を分離】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の面と第 2 の面とを有し窒化物半導体と異なる材料からなる透明な異種基板の第 1 の面上に、窒化物半導体からなる下地層を成長させる第 1 の工程と、前記第 1 の工程後に、前記下地層を部分的に異種基板までエッチングして凹凸を形成し、凹部側面に窒化物半導体の横方向の成長が可能な面を露出させる第 2 の工程と、第 2 の工程後に、前記凹凸を有する下地層上に、第 1 の窒化物半導体を成長させ、転位の低減された第 1 の窒化物半導体を形成すると共に、凹部底部の異種基板と第 1 の窒化物半導体との間に空隙を形成させる第 3 の工程と、前記第 3 の工程後に、前記異種基板の第 2 の面に電磁波を照射し、下地層と異種基板との界面で分離して異種基板を取り除く第 4 の工程と、を有することを特徴とする窒化物半導体基板の作製方法。

【請求項 2】 前記凹凸が、ストライプ形状であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

【請求項 3】 前記第 2 の工程で形成される凹凸が、エッチングにより下地層と異種基板との接触面から 1000 オングストローム以上の深さで削られてなる形状を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

【請求項 4】 前記第 3 の工程で成長させる第 1 の窒化物半導体の膜厚が、100 μm 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

【請求項 5】 前記第 3 の工程における第 1 の窒化物半導体が、前記凹凸を有する下地層上に、成長速度を 0.5 $\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上 10 $\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下で第 2 の窒化物半導体を成長させる第 3-1 の工程と、前記第 3-1 の工程後に、成長速度を 10 $\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上 500 $\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下で、第 3 の窒化物半導体を成長させる第 3-2 の工程とにより形成されてなることを特徴とする請求項 1 又は 4 に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

【請求項 6】 前記第 2 の工程で形成された凹凸の凸部上面が、下地層であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

【請求項 7】 前記第 2 の工程で形成された凹凸の凸部上面が、窒化物半導体が成長しにくい又は成長しない材料からなる保護膜で覆われている下地層であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

【請求項 8】 前記電磁波が、波長 370 nm 以下の電磁波であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発光ダイオード素子 (LED)、レーザダイオード素子 (LD) 等の発光素子、太陽電池、光センサ等の受光素子、あるいはトラ

ンジスタ、パワーデバイス等の電子デバイスに用いられる窒化物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, $0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$) よりなる素子等に使用される窒化物半導体基板の作製方法に関し、特に窒化物半導体からサファイアなどの異種基板を良好に分離して窒化物半導体基板を作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、発光出力の良好な窒化物半導体からなる LED が実用化されており、また寿命特性などの良好な素子特性を有する窒化物半導体からなる LD の実用性が高まってきている。

【0003】 例えば、Appl. Phys. Lett., Vol. 72, No. 16, 20 April 1998 pp. 2014-2016 の文献には、窒化物半導体の横方向の成長を積極的に利用することで転位の低減が可能な成長方法で GaN を成長させる方法 (以下、単に ELOG 成長という場合がある。) により得られた GaN のみからなる GaN 基板上に素子構造を成長させてなる LD が記載されている。そして、前記文献では、サファイア基板上に ELOG 成長により転位の低減された GaN を成長させた後、絶縁性のサファイアを除去した基板と、サファイアを有している基板とにそれぞれ同一の素子構造を形成して 2 種の LD を作製し、それぞれの寿命特性を比較する実験を行っている。その結果、サファイアを有する基板上の LD は室温での連続発振が約 200 時間であるのに対し、サファイアを除去された GaN 基板上の LD は、同条件での連続発振が 780 時間以上となる。このような寿命特性の相違は、サファイア基板を有する LD ではサファイアが絶縁性であるために素子の駆動により発生する熱を放散しにくいのに対し、絶縁性のサファイアを研磨により除去して GaN のみからなる GaN 基板を有する LD では熱の放散が良好となるために、素子の劣化の進行速度に差が生じるからではないかと考えられる。従って、絶縁性のサファイアを除去して放熱性を改善することで、寿命特性の向上が可能となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ELOG 成長後に、サファイア基板を研磨で除去する工程は、サファイアが硬いために作業時間がかかってしまうばかりか、GaN 基板が欠けたり割れたりしないように注意を要し、作製工程が煩雑化する。

【0005】 一方、研磨以外の GaN からサファイアを分離する方法として、例えば、Appl. Phys. Lett. 72 (5), 2 February 1998 pp. 599-601 には、サファイア基板上に GaN を成長させた後、この成長させた GaN 面を Si ウエハ上にエポキシを介して固定し、サファイア/GaN/エポキシ/Si の構造にした後、サファイア側から KrF パルスエキシマレーザを照射して、サファイアと GaN

10

20

30

40

50

とが接している共有面で分離し、Ga Nからサファイアを分離する方法が記載されている。この方法では、レーザ照射により、Ga Nとサファイアが接触している共有面でGa Nがレーザ光を吸収してGa Nの分解が生じ、Ga Nからサファイアを分離することができるものであるが、Ga Nの分解によって発生するN₂ガスのガス圧によりサファイアが割れ、この割れが原因でサファイアと接触しているGa N面にえぐれた傷が発生する。このようなえぐれた傷がGa N面にあると、例えばマイクロクラックなどの発生を引き起こす場合がある。マイクロクラックが発生すると、寿命特性の低下などの素子特性の劣化や、歩留まりの低下等を引き起こすことが考えられる。さらにGa Nのサファイアと接触していた面にえぐれ傷があると、この面に直接n電極を形成しにくくなるので、えぐれた傷を有するGa N面を研磨する工程が必要となって工程の煩雑化が生じ、作業工程が増えることで歩留まりの低下をも引き起こす可能性がある。LDを実用化するにあたって、寿命特性などの素子特性を良好にすると共に、量産する場合の歩留まりの向上等も良好にすることが望まれる。

【0006】そこで、本発明の目的は、窒化物半導体を成長させる際に用いるサファイアなどの異種基板を良好に除去して窒化物半導体基板を得ることのできる窒化物半導体基板の作製方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の目的は、下記(1)～(8)の構成により達成することができる。

(1) 第1の面と第2の面とを有し窒化物半導体と異なる材料からなる透明な異種基板の第1の面上に、窒化物半導体からなる下地層を成長させる第1の工程と、前記第1の工程後に、前記下地層を部分的に異種基板までエッチングして凹凸を形成し、凹部側面に窒化物半導体の横方向の成長が可能な面を露出させる第2の工程と、第2の工程後に、前記凹凸を有する下地層上に、第1の窒化物半導体を成長させ、転位の低減された第1の窒化物半導体を形成すると共に、凹部底部の異種基板と第1の窒化物半導体との間に空隙を形成させる第3の工程と、前記第3の工程後に、前記異種基板の第2の面に電磁波を照射し、下地層と異種基板との界面で分離して異種基板を取り除く第4の工程と、を有することを特徴とする窒化物半導体基板の作製方法。

(2) 前記凹凸が、ストライプ形状であることを特徴とする前記(1)に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

(3) 前記第2の工程で形成される凹凸が、エッチングにより下地層と異種基板との接触面から1000オングストローム以上の深さで削られてなる形状を有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

(4) 前記第3の工程で成長させる第1の窒化物半導体の膜厚が、100μm以上であることを特徴とする前記(1)に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

(5) 前記第3の工程における第1の窒化物半導体が、前記凹凸を有する下地層上に、成長速度を0.5μm/時間以上10μm/時間以下で第2の窒化物半導体を成長させる第3-1の工程と、前記第3-1の工程後に、成長速度を10μm/時間以上500μm/時間以下で、第3の窒化物半導体を成長させる第3-2の工程とにより形成されてなることを特徴とする前記(1)又は(4)に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

(6) 前記第2の工程で形成された凹凸の凸部上面が、下地層であることを特徴とする前記(1)に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

(7) 前記第2の工程で形成された凹凸の凸部上面が、窒化物半導体が成長しにくい又は成長しない材料からなる保護膜で覆われている下地層であることを特徴とする前記(1)に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

(8) 前記電磁波が、波長370nm以下の電磁波であることを特徴とする前記(1)に記載の窒化物半導体基板の作製方法。

【0008】つまり、本発明は上記の如く、透明な異種基板上に転位の低減できるELOG成長を行う際に、ELOG成長により異種基板と窒化物半導体との接触面付近に部分的に空隙の生じるような特定のELOG成長方法を行うことで、電磁波、例えばレーザ照射によるGa Nの分解で発生するN₂ガスが、異種基板と窒化物半導体との間に形成された空隙に広がるため、ガス圧によるサファイアの割れを防止し、さらにサファイアの割れが原因で起こっていたGa Nのえぐれ傷をも抑制できる。さらに、本発明で用いられるELOG成長においては、窒化物半導体からなる下地層を部分的に異種基板までエッチングして凹凸を形成しているので凹部底部に隙間が生じており、この隙間の発生により実質的に異種基板と窒化物半導体とが接触している部分が少なくなるので、レーザ照射により分解するGa Nの面積が少なくなり窒化物半導体から異種基板を良好に剥離することができる。

【0009】以上のように本発明は、転位が低減されると共に、異種基板と窒化物半導体との接触面積が少なく且つ異種基板と窒化物半導体との間に空隙が生じるような特定なELOG成長を行う工程と、レーザ照射等によりサファイアなどの異種基板を窒化物半導体から除去する工程とを組み合わせることで、異種基板を良好に分離でき、転位が良好に低減された窒化物半導体を得ることができる。また、本発明において、電磁波の照射によりGa Nの分解で発生するN₂ガスは、凹部底部に形成される隙間に広がるために異種基板の割れやGa Nのえぐれ傷の発生を引き起こす原因となくなっただけでなく、隙間に広がったN₂ガスの緩やかなガス圧により異種基

板の剥離を容易にしていると考えられる。

【0010】さらに、本発明において、下地層を部分的にエッチングして形成される凹凸が、ストライプ形状であると、異種基板と下地層との間に生じる空隙がストライプ状となり、ガスが良好に空隙内に広がり、異種基板のガス圧による割れをより良好に防止できると共に、異種基板と下地層とが接触している部分が良好に分離し易くなり好ましい。また、凹凸の形状がストライプ形状であると、転位が良好に低減される部分が凹部上方部に同様のストライプ形状に形成されるので、リッジ形状のストライプをこの凹部上方部にあわせて形成すると寿命特性などの点で良好なレーザ素子などを形成でき好ましい。

【0011】またさらに、本発明において、第2の工程で形成される凹凸が、エッチングにより下地層と異種基板との接触面から1000オングストローム以上の深さで削られていることが、空隙を形成するのに好ましい。異種基板の削られる深さは、1000オングストローム以上の深さであれば特に限定されないが、深さの上限としては、異種基板の厚さより薄くて、削る作業が煩雑とされない程度の深さが好ましく、例えば1.0 μm 以下が好ましい。さらに異種基板が2000オングストローム～3000オングストロームの深さで削られていると、空隙の形成、転位の低減及び作業効率の点で好ましい。また、削られる深さが上記範囲であると、Ga₂Nの分解で発生するN₂ガスが良好に広がる程度の空間として空隙が形成され、サファイアの割れ及びその割れによる窒化物半導体のえぐれ傷を良好に防止することができ好ましい。

【0012】またさらに、本発明において、第3の工程で成長させる第1の窒化物半導体の膜厚が、100 μm 以上、好ましくは200 μm 以上、より好ましくは300 μm 以上、さらに好ましくは500 μm 以上であると、電磁波を照射する際や、素子構造を形成する際に、窒化物半導体基板の割れや欠け等を防止し、ハンドリング性等の点で好ましい。第1の窒化物半導体の膜厚の上限は特に限定されないが、装置や形成時間などを考慮して適宜調整され、例えば、1mm以下である。

【0013】またさらに、本発明において、第3の工程における第1の窒化物半導体が、前記凹凸を有する下地層上に、成長速度を0.5 μm /時間以上10 μm /時間以下で第2の窒化物半導体を成長させる第3-1の工程と、この工程後に、成長速度を10 μm /時間以上500 μm /時間以下で、第3の窒化物半導体を成長させる第3-2の工程とにより形成されてなると、第3-1の工程で成長速度が遅い成長方法、例えばMOCVD、で良好に転位を低減でき、第3-2の工程で成長速度の速い成長方法、例えばHVPE、で厚膜の窒化物半導体を成長させる際に異常成長等の発生が少なく好ましい。成長速度の遅い方法により厚膜の窒化物半導体を成長さ

せると、長時間の反応となり異常成長などが発生し易くなるが、成長速度の速い成長方法により成長させると異常成長を防止でき、良好な第3の窒化物半導体を得られ好ましい。また、成長速度の速い方法により薄い膜の窒化物半導体を成長させる場合には膜厚が調整しにくい、成長速度の遅い成長方法により窒化物半導体を成長させると、凹部側面での窒化物半導体の横方向の成長が良好に行われ、転位が良好に低減された第2の窒化物半導体を得ることができ好ましい。

【0014】またさらに、本発明において、第2の工程で形成された凹凸の凸部上面が、下地層、または凸部上面が、窒化物半導体が成長しにくい又は成長しない材料からなる保護膜で覆われている下地層であると、転位の低減と共に、下地層と異種基板の間に空隙を形成する点で好ましい。本発明におけるELOG成長としては、凹部底部に空隙の形成されるような方法であれば特に限定されないが、例えば好ましくは上記のように凹凸の凸部上面が下地層、又は保護膜であるような方法が挙げられる。

【0015】またさらに、本発明において、電磁波が、波長370nm以下の電磁波であると、透明な異種基板を良好に透過でき且つ凹凸の凸部下方部の異種基板と接触している下地層を構成する窒化物半導体を良好に分解でき、下地層から異種基板を良好に分離することができ好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に図1～図7を用いて、本発明についてさらに詳細に説明する。図1は、本発明の一実施の形態であるELOG成長後に異種基板側から電磁波を照射する模式的断面図である。図2～図4は、本発明に用いられるELOG成長の各工程により得られるウエハの模式的断面図である。図5は、下地層に形成される凹凸のストライプ方向を説明するための基板主面側の平面図である。図6は、本発明に用いられる異種基板の主面がステップ状にオフアングルされている基板の一部を拡大して示した模式的断面図である。図7は、サファイアの面方位を示すユニットセル図である。

【0017】本発明は、図1に示すように、凹凸を有する下地層4上にELOG成長により第1の窒化物半導体4を成長させることにより、凹部底部の異種基板1と第1の窒化物半導体4との間に、空隙が形成されており、このような状態のウエハの異種基板1側から電磁波を照射することにより、異種基板1と下地層3の接している共有面から分離でき、異種基板1を除去することができるものである。

【0018】このような本発明の窒化物半導体基板の作製方法は、上記のように少なくとも以下の第1の工程～第4の工程により窒化物半導体基板を作製する方法である。まず、図2に示すように、第1の工程により、第1の面と第2の面とを有し窒化物半導体と異なる材料から

なる電磁波が透過できるような透明な異種基板 1 の第 1 の面上に、窒化物半導体からなる下地層 3 を成長させる。

【0019】次に、図 3 (a-1)、(b-1) に示すように、第 2 の工程により、窒化物半導体からなる下地層 3 を部分的に異種基板 1 までエッチングして凹凸を形成することで、凹部側面に窒化物半導体の横方向の成長が可能なる面を露出させる。

【0020】次に、図 3 (a-2、a-3)、(b-2、b-3) に示すように、第 3 の工程により、凹凸を有する下地層 3 上に、第 1 の窒化物半導体 4 を成長させ、さらに前記第 1 の窒化物半導体 4 の成長により凹部底部の異種基板 1 と第 1 の窒化物半導体 4 との間に空隙を形成させる。凹部内部は、側面に露出している下地層 3 の窒化物半導体面に比べて凹部底部に露出している異種基板 1 の面上に窒化物半導体が成長しにくいために、凹部側面に露出された下地層 3 の窒化物半導体に、選択的に第 1 の窒化物半導体 4 が横方向の成長から成長を開始し、凹部の両側面から成長した第 1 の窒化物半導体 4 が凹部内で接合し凹部を覆う。この際に、凹部底部に露出している異種基板 1 面には第 1 の窒化物半導体 4 が成長しにくいので、凹部底部の異種基板 1 と第 1 の窒化物半導体 4 との間には空隙が形成される。

【0021】次に、図 1 に示すように、第 4 の工程により、異種基板 1 の第 2 の面から電磁波を照射し、異種基板 1 と接している下地層 3 の接触面の窒化物半導体を分解して異種基板 1 を除去できるようにし、また分解によって発生する N_2 ガスを空隙内にそって広げることができるので、ガス圧により生じていた異種基板 1 の割れを防止すると共に、異種基板 1 の割れが原因で起こっていた下地層 3 のえぐれ傷をも防止できる。このような第 1 の工程～第 4 の工程を行うことにより、異種基板 1 を除去され、転位の低減された窒化物半導体のみからなる窒化物半導体基板を作製することができる。以下に本発明の各工程について具体的に説明する。

【0022】[第 1 の工程] 第 1 の工程は、図 2 に示されるように、異種基板 1 上に下地層 3 を成長させる工程である。本発明において、異種基板 1 としては、少なくとも電磁波を透過できる程度に透明であれば特に限定されないが、例えば具体例としては、C 面、R 面、及び A 面のいずれかを主面とするサファイア、スピネル ($MgAl_2O_4$) のような絶縁性基板、 SiC (6H、4H、3C を含む)、 ZnS 、 ZnO 、 $GaAs$ 、 Si 、及び窒化物半導体と格子整合する酸化物基板等、従来知られている窒化物半導体と異なる基板材料を用いることができる。好ましい異種基板としては、サファイア、スピネルが挙げられる。異種基板としてサファイアを用いる場合、サファイアの主面をどの面にするかによって、凹凸を形成した時の凸部上部と凹部側面の窒化物半導体の面方位が特定される傾向があり、その面方位によって、窒

化物半導体の成長速度がやや異なることから、凹部側面に成長し易い面方位がくるように主面を選択してもよい。また、異種基板 1 の第 1 の面と第 2 の面とは、下地層 3 等を成長させる面と電磁波を照射する面とが異なる面であることを示すために便宜上記載したものである。

【0023】本発明において、下地層 3 としては、少なくとも 1 層以上の窒化物半導体であれば特に限定されないが、好ましくは異種基板 1 上に低温成長のバッファ層 12 を成長させた後、高温成長の窒化物半導体 13 を成長させてなることが結晶性や ELOG 成長の点で好ましい。バッファ層 12 としては、 AlN 、 GaN 、 $AlGaIn$ 、 $InGaN$ 等が用いられる。バッファ層 12 は、例えば、 $900^\circ C$ 以下 $300^\circ C$ 以上の温度で、膜厚 $0.5 \mu m \sim 10$ オングストロームで成長される。このように異種基板 1 上にバッファ層 12 を $900^\circ C$ 以下の温度で形成すると、異種基板 1 と高温成長の窒化物半導体 13 との格子定数不正を緩和し、高温成長の窒化物半導体 13 の結晶欠陥が少なくなる傾向にある。高温成長の窒化物半導体 13 としては、特に限定されないが、例えば好ましくはアンドープ (不純物をドーピングしない状態、undoped) の GaN 、又は、 Si 、 Ge 、及び S 等のいずれか 1 種以上の n 型不純物をドーピングした GaN を用いることができる。高温成長の窒化物半導体 13 は、高温、例えば具体的には約 $900^\circ C$ より高温 $\sim 1100^\circ C$ 、好ましくは $1050^\circ C$ で異種基板 1 上に成長される。このような温度で成長させると、高温成長の窒化物半導体 13 は単結晶となる。

【0024】高温成長の窒化物半導体 13 の膜厚としては、第 2 の工程で形成される凹凸の凸部上面が下地層 3 である [図 3 の a-1 \sim a-3] か、保護膜で覆われている下地層 3 である [図 3 の b-1 \sim b-3] かによって好ましい膜厚が異なる。さらに第 2 の工程で形成される凹凸の形状、例えば凹部の幅や凸部の幅などの大きさが異なる。

【0025】以下に第 2 の工程で形成される凹凸の凸部上面が下地層 3 である場合 [図 3 の (a-1) \sim (a-3)] について記載する。凸部上面が下地層 3 である場合、高温成長の窒化物半導体 13 の膜厚は特に限定されないが、凹部内部での縦方向の成長を抑えて、横方向の成長が促進できるように、凹凸の形状を調整することが可能な膜厚であることが好ましく、少なくとも 500 オングストローム以上、好ましくは $5 \mu m$ 以上、より好ましくは $10 \mu m$ 以上の膜厚で形成される。また、凹部開口部の幅を広くする場合には、凹部の形状を深くすることが凹部底面に窒化物半導体が成長するのを防止する点で好ましく、このことから、高温成長の窒化物半導体 13 の膜厚は、凹部開口部の幅によって適宜調節される。よって、高温成長の窒化物半導体 13 の膜厚は、開口部の幅を広くする場合には、上記膜厚の範囲において厚目に成長されることが好ましい。続いて以下に、凸部上面が

下地層3である場合の第2の工程を説明する。

【0026】[第2の工程:凸部上面が下地層3である場合]次に、第2の工程は、図3(a-2)に示されるように、異種基板1上に下地層3(バッファ層12、高温成長の窒化物半導体13)を成長させた後、下地層3を部分的に異種基板1までエッチングして凹凸を形成し、凹部側面に下地層3を構成する窒化物半導体を露出させる工程である。

【0027】第2の工程において、部分的に異種基板1までエッチングして凹凸を形成するとは、少なくとも凹部側面に下地層3を構成する窒化物半導体が露出され、さらに凹部底部に異種基板1が露出されるように、下地層3の表面から異種基板1方向に向かって窪みを形成してあればよく、下地層3にいずれの形状で凹凸を設けてもよい。凹凸の形状としては、例えば、ランダムな窪み、ストライプ状、碁盤目状、ドット状に形成できる。好ましい形状としては、ストライプ状であり、この形状とすると、異常成長が少なく、より平坦に埋まり好ましく、またレーザ素子を形成する際に、より転位の少ない凹部上方部にリッジ形状のストライプを形成し易くなり好ましい。

【0028】下地層3に部分的に設けられた凹凸は、少なくとも異種基板1が露出していればよく、好ましくは下地層3と異種基板1との接触面から1000オングストローム以上の深さで削られていることが空隙を形成するのに好ましい。空隙を形成するのに好ましい深さは、1000オングストローム以上であれば特に限定されないが、深さの上限としては、異種基板の厚さより薄くて、削る作業が煩雑とまらない程度の深さが好ましく、例えば1.0 μm 以下が好ましい。さらに異種基板1が2000オングストローム~3000オングストロームの深さで削られていると、空隙の形成、転位の低減及び作業効率の点で好ましい。また、削られる深さが上記範囲であると、Ga₂Nの分解で発生するN₂ガスが良好に広がる程度の空間として空隙が形成され、サファイアの割れ及びその割れによる窒化物半導体のえぐれ傷を良好に防止することができ好ましい。

【0029】また、上記のように凹部底部に異種基板1が露出し、好ましくは特定の範囲の深さにエッチングされていると、ELOG成長により転位を低減する点でも好ましい。つまり、上記のように異種基板1が少なくとも露出されていると、凹部底部からの成長が抑制されやすくなり、凹部開口部から厚膜に成長する第1の窒化物半導体4の転位を低減し易くなり好ましい。更に、異種基板1が上記の深さで削られていると、凹部側面から成長する第1の窒化物半導体4の接合部分での結晶の歪みを緩和して、転位の発生を防止でき、結晶性の良好な、面状態の良好な窒化物半導体を成長させることができ好ましい。接合部分での歪みの緩和は、凹部底部に形成されている空隙が関与していると思われる。つまり、凹部

内部の接合部分がわずかに下側に向かって成長する傾向を示すが、空隙があるために歪みが緩和されるために結晶性が良好となると思われる。更に削られている異種基板1上に空隙が発生していると、転位の少ない凹部上部の表面と、転位の多い凸部上部の表面との区別が付きやすくなり、転位の少ない凹部上部表面にリッジ形状のストライプを形成し易くなり、製造工程での歩留まりの向上の点で好ましい。

【0030】凹凸の形状は、凹部側面の長さや、凸部上部の幅と凹部底部の幅などは、特に限定されないが、少なくとも凹部内での縦方向の成長が抑制され、凹部開口部から厚膜に成長する第1の窒化物半導体4が凹部側面から横方向に成長したものとなるように調整されていることが好ましい。凹凸の形状をストライプ状とする場合、ストライプの形状として特に限定されないが、例えばストライプ幅(凸部上部の幅)を1~20 μm 、好ましくは1~10 μm であり、ストライプ間隔(凹部底部の幅)を10~40 μm 、好ましくは15~35 μm であるものを形成することができる。このようなストライプ形状を有していると、転位の低減と面状態を良好にする点で好ましい。更に、凹部の幅が、上記範囲であると、転位の少ない凹部上部にリッジ形状のストライプを形成する際に、凹部の中心部分避けて、且つ転位の少ない部分に位置するように形成するのに好ましい。凹部開口部から成長する第1の窒化物半導体4の部分を多くするには、凹部底部の幅を広くし、凸部上部の幅を狭くすることで可能となり、このようにすると転位の低減された部分を多くすることができる。凹部底部の幅を広くした場合には、凹部の深さを深めにするのが、凹部底部から成長する可能性のある縦方向の成長を防止するのに好ましい。

【0031】第2の工程で凹凸を設ける方法としては、第1の窒化物半導体4を一部分取り除くことができる方法であればいずれの方法でもよく、例えば好ましくはエッチングが挙げられる。また、結晶性を損なわなければダイシングでもよい。エッチングにより、下地層3に部分的(選択的)に凹凸を形成する場合は、フォトリソグラフィ技術における種々の形状のマスクパターンを用いて、ストライプ状、碁盤目状等のフォトマスクを作製し、レジストパターンを下地層3に形成してエッチングすることにより形成できる。フォトマスクは、エッチングして凹凸を形成後に除去される。また、ダイシングで行う場合は、例えば、ストライプ状や碁盤目状に形成できる。

【0032】第2の工程において下地層3をエッチングする方法には、ウェットエッチング、ドライエッチング等の方法があり、平滑な面を形成するには、好ましくはドライエッチングを用いる。ドライエッチングには、例えば反応性イオンエッチング(RIE)、反応性イオンビームエッチング(RIBE)、電子サイクロトロンエ

エッチング（ECR）、イオンビームエッチング等の装置があり、いずれもエッチングガスを適宜選択することにより、窒化物半導体をエッチングしてできる。例えば、本出願人が先に出願した特開平8-17803号公報記載の窒化物半導体の具体的なエッチング手段を用いることができる。また、エッチングによって凹凸を形成する場合、エッチング面（凹部側面）が、図3（a-1）に示すように、異種基板に対して端面がほぼ垂直となる形状、又は順メサ形状や逆メサ形状でもよく、あるいは階段状になるように形成された形状等がある。好ましくは、転位の低減や面状態の良好性などの点から、垂直、逆メサ、順メサであり、より好ましくは垂直である。

【0033】また、第2の工程において、凹凸の形状をストライプ状とする場合に、ストライプを、図5に示すように、オリフラ面を例えばサファイアのA面とし、このオリフラ面の垂直軸に対して左右どちらかに、 $\theta = 0.1^\circ \sim 0.7^\circ$ 、好ましくは $\theta = 0.1^\circ \sim 0.5^\circ$ ずらして形成すると、成長面がより平坦な良好な結晶が得られ好ましい。ちなみに、図5の θ が 0° の場合は、表面が平坦にならない場合があり、このような状態の成長面に素子構造を形成すると、素子特性の低下が生じ易くなる傾向が見られる。表面が平坦であると歩留まりの向上の点でも好ましい。

【0034】以下に第2の工程で形成される凹凸の凸部上面が、保護膜で覆われている下地層3である場合【図3の（b-1）～（b-3）】について記載する。凸部上面が保護膜15で覆われている下地層3である場合、第1の工程で成長される高温成長の窒化物半導体13の膜厚は特に限定しないが、下地層3に凹凸を形成する際に、凹部底部に対し凹部側面に露出している下地層3へ第1の窒化物半導体4の成長が選択的に優先されるように、第1の窒化物半導体4の成長速度をコントロール可能な形状に凹凸を形成できる程度の膜厚、具体的には1000Å以上、好ましくは1～10μm程度、好ましくは1～5μmの膜厚で形成することが望ましい。次に、凸部上面が保護膜15で覆われている下地層3である場合の第2の工程を説明する。

【0035】【第2の工程：凸部上面に保護膜を有する場合】次に、第2の工程は、図3（b-1）に示されるように、異種基板1上に成長させた下地層3（バッファ層12、高温成長の窒化物半導体13）を部分的に異種基板1までエッチングして凹凸を形成し、凹部側面に下地層3を構成する窒化物半導体を露出させ、凸部上面に保護膜15を形成する工程である。

【0036】下地層3に凹凸を形成することにより、成長可能な面として、第1の窒化物半導体層2の端面と凹部の底面とを露出させている。凸部上面には、窒化物半導体が成長しにくい又は成長しない材料からなる保護膜15が形成されている。更に凹凸の形状は、凹部側面の

異種基板1面への成長に対して優先されるように調整して形成されている。

【0037】この場合の凹凸の形状は、特に限定されないが、上記のように特定の面に優先して窒化物半導体が成長するように調整して形成されていればよく、好ましい凹凸の形状としては、凹部の側面に露出している下地層3の端面の長さ【図3（b-1）のd】と、凹部の開口部の幅【図3（b-1）のw】を調整して形成されている。更に好ましくは、凹凸の形状が、露出された下地層3の端面の長さ（d）と凹部の開口部の幅（w）との関係、 w/d が、 $0 < w/d \leq 5$ 、好ましくは $0 < w/d \leq 3$ 、より好ましくは $0 < w/d \leq 1$ を示すように調整して形成されていると、成長速度を良好にコントロールでき下地層3の端面からの成長を促進できる。このように、下地層3の端面からの成長を優先させることにより、凹部の底面での窒化物半導体の成長を中断し易くなる。凹部の底面は、少なくとも異種基板1が露出していればよいが、好ましくは異種基板1が、前記凸部上部が下地層3である場合【図3（a-1）の場合】と同様の深さでエッチングされていることが、転位の低減と共に、異種基板1を除去する点で好ましい。

【0038】上記のように、凹部底部に異種基板1が露出、好ましくは異種基板1が特定の深さでエッチングされていると、第3の工程で成長させる第1の窒化物半導体4の成長が、凹部底部の異種基板1よりも、凹部側面に露出している下地層3に優先して行われ、凹部底部では第1の窒化物半導体4と異種基板1との間に空隙が形成され、この空隙に第4の工程で電磁波により窒化物半導体が分解することにより発生する N_2 ガスが集まり、ガス圧により生じる異種基板1の割れ及びこの割れにより起こる下地層のえぐれ傷を防止することができる。さらに異種基板1が上記の範囲の深さでエッチングされていると、ガスが良好に空隙内に広がり異種基板1の割れをより良好に防止することができ好ましい。またさらに、異種基板1が、上記の範囲の深さでエッチングされていると、凹部底部からの縦方向の成長をより一層良好に防止でき、転位の低減の点で好ましい。

【0039】第2の工程において、凸部上面が保護膜15で覆われているとは、下地層3を部分的にエッチングして、下地層3の表面に現れる凹凸の形状にあわせて凸部の上面に、例えば図3（b-1）のように、保護膜15を下地層3の凸部上面に形成することである。凸部上面の保護膜15の形成面の形状は、特に限定されずいずれの形状でも良く、例えば、前記 w/d の関係に加えて更に、凹凸を形成された下地層3を上から見た形状が、ランダムな窪み、ストライプ状、基盤面状、ドット状に形成することができる。好ましくはストライプ形状であり、このような形状であると、転位の低減と共に、第1の窒化物半導体の面状態が良好となり好ましく、さらに凹部底部の空隙の形成と異種基板1を除去する点で好ま

しい。

【0040】凹凸をストライプ状の形状とする場合、ストライプの形状として、例えば具体的には、ストライプ幅を $10\sim 20\mu\text{m}$ 、ストライプ間隔（凹部の開口部）を $2\sim 5\mu\text{m}$ のものを形成することができる。上記範囲であると、転位の低減及び空隙の形成の点で好ましい。

【0041】第2の工程で凹凸を形成する方法としては、下地層3を部分的に取り除くことができる方法であればいずれの方法でもよいが、エッチングが好ましい。また、結晶性を損なわない範囲であれば、ダイシングを用いてもよい。エッチングにより、下地層3に部分的（選択的）に凹凸を形成する場合は、フォトリソグラフィ技術における種々の形状のマスクパターンを用いて、ストライプ状、基盤目状等のフォトマスクを作製し、レジストパターンを下地層3に形成してエッチングすることにより形成できる。また、ダイシングで行う場合は、例えば、ストライプ状や基盤目状に形成できる。

【0042】第2の工程において窒化物半導体をエッチングする方法には、凸部上面が下地層3〔図3（a-1～a-3）〕の場合と同様の方法を用いることができる。また、エッチングによって凹凸を形成する場合、エッチング面が、図3（b-1）に示すように異種基板1に対して下地層3の端面がほぼ垂直となる形状、又は順メサ形状や逆メサ形状でもよく、下地層3の側面に第1の窒化物半導体4が成長可能な形状であれば特に限定されない。本発明において、図3（b-1）～（b-3）の場合、凹凸のエッチング面が順メサ形状や逆メサ形状である場合、凹部側面の下地層3の端面の長さは、下地層3の表面（凸部上面）から凹部の底面までの高さを前記下地層3の端面の長さ（d）とする。

【0043】第2の工程で用いられる保護膜15としては、保護膜15の表面に窒化物半導体が成長しないか、若しくは成長しにくい性質を有する材料が挙げられる。保護膜15として、例えば酸化ケイ素（ SiO_x ）、酸化チタン（ TiO_x ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_x ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）等の酸化物、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）等の窒化物、またこれらの多層膜の他、N、i、Mo、Ti、W等の 1200°C 以上の融点を有する金属等をあげることができる。これらの保護膜材料は、窒化物半導体の成長温度 $600^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度にも耐え、その表面に窒化物半導体が成長しないか、成長しにくい性質を有している。保護膜材料を窒化物半導体表面に形成するには、例えば蒸着、スパッタ、CVD等の気相製膜技術を用いることができる。

【0044】また、第2の工程において、保護膜15は、凹凸を下地層3に形成する方法が、エッチングである場合と、ダイシングである場合とで、形成のされ方が多少異なる。まずエッチングで凹凸を形成する場合、下地層3上に保護膜15を形成後、その上にレジスト膜を形成しパターンを転写し露光、現像して部分的に保護膜

15を形成した後、下地層3をエッチングすることで凹凸の形成を行う。次に、ダイシングで段差を形成する場合、下地層3の表面上に保護膜15を形成し、この上から所望の形状にダイシング・ソーで下地層3に凹凸を形成すると、凸部の上面部分のみに保護膜15が残る。

【0045】保護膜15の膜厚は、特に限定せず、第3の工程で凹部の下地層3の端面から優先して成長を始める第1の窒化物半導体4が、保護膜15上をあたかも成長したかのように第1の窒化物半導体4が横方向に成長し易いように調整されていることが好ましい。例えば、保護膜15は薄く形成された方が、保護膜15上で隣接して成長してきた第1の窒化物半導体4同士が接合し易くなると考えられる。凸部上面に保護膜15を形成する場合、凹部底面での第1の窒化物半導体4の縦方向の成長を防止する一実施の形態として、凹部底部に異種基板1を少なくとも露出させることと、第1の窒化物半導体層の露出された端面の長さ（d）と凹部の開口部の幅を調整することを挙げたが、これに限定されない。

【0046】次に、凸部上面が下地層3の場合及び保護膜15で覆われている下地層3の場合の第3の工程について説明する。

〔第3の工程：凸部上面が下地層3の場合及び保護膜の場合〕第3の工程は、図3（a-3、a-4）（b-3、b-4）に示されるように、前記凹凸を形成された下地層3上に、第1の窒化物半導体4を成長させる工程である。第1の窒化物半導体4としては、特に限定されないが、例えば具体的に好ましくは、アンドープ（不純物をドーピングしない状態、undoped）のGaInN、又は、Si、Ge、及びS等のいずれか1種以上のn型不純物をドーピングしたGaInNを用いることができる。第1の窒化物半導体4は、下地層3を構成する高温成長の窒化物半導体13と同様に高温、例えば具体的には約 900°C より高温 $\sim 1100^\circ\text{C}$ 、好ましくは 1050°C で凹凸を有する下地層3上に成長される。このような温度で成長させると、第1の窒化物半導体4は単結晶となる。第1の窒化物半導体4の膜厚としては、特に限定されないが、 $100\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $300\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $500\mu\text{m}$ 以上であると、電磁波を照射する際や、素子構造を形成する際に、窒化物半導体基板の割れや欠け等を防止し、ハンドリング性等の点で好ましい。第1の窒化物半導体4の膜厚の上限は特に限定されないが、装置や形成時間などを考慮して適宜調整され、例えば、 1mm 以下である。

【0047】さらに、本発明において、第3の工程における第1の窒化物半導体4が、図4（a-4）、（b-4）に示すように、前記凹凸を有する下地層3上に、成長速度を $0.5\mu\text{m}/\text{時間}\sim 10\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下で第2の窒化物半導体17を成長させる第3-1の工程と、この工程後に、成長速度を $10\mu\text{m}/\text{時間}\sim 500\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下で、第3の窒化物半導体18を成長させる

第3-2の工程とにより形成されてなることが好ましい。つまり、第3-1の工程で成長速度が遅い成長方法、例えばMOCVD、で良好に転位を低減でき、第3-2の工程で成長速度の速い成長方法、例えばHVPE、で厚膜の窒化物半導体を成長させる際に異常成長等の発生が少なく好ましい。成長速度の遅い方法により厚膜の窒化物半導体を成長させると、長時間の反応となり異常成長などが発生し易くなるが、成長速度の速い成長方法により成長させると異常成長を防止でき好ましい。また、成長速度の速い方法により薄い膜の窒化物半導体を成長させる場合には膜厚が調整しにくい、成長速度の遅い成長方法により窒化物半導体を成長させると、凹部側面での窒化物半導体の横方向の成長が良好に行われ、転位が低減された良好な第1の窒化物半導体（第3-1の工程では第2の窒化物半導体）を得ることができ好ましい。

【0048】以下に第3-1の工程及び第3-2の工程を順に説明する。まず、第3-1の工程は、図4(a-4)に示すように、凹凸を有する下地層3上に、成長速度を $0.5\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上 $10\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下で、窒化物半導体の横方向の成長を利用し転位の低減される方法により第2の窒化物半導体17を成長させる工程である。上記第2の窒化物半導体17を成長させる成長速度は、上記のように $10\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下 $0.5\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上、好ましくは $7\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下 $1\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下 $1.5\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上である。成長速度が上記範囲であると、ELOG成長の際に、転位の伝播を良好に抑制でき、また第2の窒化物半導体17の膜厚を調整するのに好ましい。このような成長速度を有する具体的な成長方法として、特に限定されないが、例えばMOCVDが挙げられる。

【0049】第2の窒化物半導体17としては、特に限定されないが、GaNよりなる窒化物半導体が好ましい。また、第3の窒化物半導体22は、アンドープでも、不純物をドーブされてもよい。第3の窒化物半導体22が、アンドープであると結晶性の点で好ましい。また、第2の工程でのELOG成長の際に、前記第1の工程のELOG成長の場合と同様に、p型不純物及び/またはn型不純物をドーブすると、窒化物半導体の横方向の成長が促進され、転位の低減及び隣接の窒化物半導体同士の接合部分での空隙発生の防止の点で好ましい。第2の窒化物半導体17の膜厚は、特に限定されず、少なくとも凹凸を覆うことのできる膜厚以上であり、例えば具体的な膜厚としては、好ましくは $1\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim 40\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $7\sim 20\mu\text{m}$ である。上記範囲の膜厚であると、凹凸を良好に覆うことができ、転位の伝播の抑制の点で好ましい。

【0050】次に、図4(a-4)に示すように、第3-2の工程では、上記第3-1の工程により形成された第2の窒化物半導体17上に、成長速度を $500\mu\text{m}/$

時間以下 $10\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上で、第3の窒化物半導体18を成長させる。第3-2の工程で、第3の窒化物半導体18を成長させる成長速度は、上記のように $500\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下 $10\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上、好ましくは $100\mu\text{m}/\text{時間}$ 以下 $50\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上である。第3の窒化物半導体18を成長させる速度が、上記範囲であると、第3の窒化物半導体18を上記の膜厚に成長させる際に、異常成長が防止でき、更に第3の窒化物半導体18の成長面がきれいとなり好ましい。成長速度が上記範囲となる具体的な方法としては、特に限定されないが、例えばHVPE等が挙げられる。

【0051】第3-2の工程で成長される第3の窒化物半導体18としては、特に限定されないが、GaNからなる窒化物半導体が結晶性の点などから好ましい。また、第3の窒化物半導体18は、アンドープでも不純物をドーブされてもよいが、アンドープであると結晶性の点で好ましい。

【0052】第3の窒化物半導体18の膜厚は、前記第2の窒化物半導体17の膜厚より厚く成長される。第3の窒化物半導体18の膜厚としては、特に限定されないが、第4の工程で電磁波を照射する際、電磁波を照射後に異種基板1を除去する際、又はデバイス構造を形成する際等の物理的強度に耐えられ、欠けや割れ等の生じにくい膜厚以上で、装置の大きさや操作がし易い範囲の膜厚が望ましい。例えば、第3の窒化物半導体18の具体的な膜厚としては、好ましくは $50\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $80\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ である。このような範囲の膜厚であると、欠けや割れ等の発生が防止でき好ましい。

【0053】また、第3-1の工程において、第2の窒化物半導体17を成長させる際に、不純物（例えばSi、Ge、Sn、Be、Zn、Mn、Cr、及びMg等）をドーブして成長させる、または窒化物半導体の原料となるIII族とV族の成分のモル比（III/Vのモル比）を調整して成長させる等により、横方向の成長を縦方向の成長に比べて促進させ転位を低減させる点で好ましく、さらに第2の窒化物半導体17の表面の面状態を良好にする点で好ましい。

【0054】また、第2の窒化物半導体17を成長させる際の圧力を、常圧以上の加圧条件で成長させてもよい。第2の窒化物半導体17を常圧以上の反応条件で成長させると、第2の窒化物半導体17の表面の面状態を良好にするのに好ましい。ここで、常圧以上の加圧条件とは、常圧（意図的に圧力を加えない状態の圧力）から、装置などを調整し意図的に圧力を加えて加圧条件にした状態で反応を行うことである。具体的な圧力としては、常圧以上の圧力であれば特に限定されないが、好ましくは常圧（ほぼ1気圧） ~ 2.5 気圧であり、好ましい圧力としては、常圧 ~ 1.5 気圧である。このような圧力の条件下で第2の窒化物半導体17を成長させる

と、第2の窒化物半導体17の表面の面状態を良好にする点で好ましい。

【0055】第3の工程において、凸部上面が下地層3である場合、凹部内部では凹部の側面から横方向に成長するものと、凹部底部から縦方向に成長するものがあると思われるが、成長し続ける過程で、凹部側面から成長した第1の窒化物半導体4同士が接合し、凹部底部からの成長を抑制する。また、凹部底部に異種基板1が露出しているため、第1の窒化物半導体4（第2の窒化物半導体17を含む）の成長は、選択的に凹部側面に横方向の成長をはじめ凹部側面から成長した第1の窒化物半導体4同士が接合する。その結果、凹部開口部から成長した第1の窒化物半導体4には転位がほとんど見られない。凹部底部からの縦方向の成長は、凹部側面からの横方向の成長に比べ、成長速度が遅い又は成長しないと思われる。このように、凹部底部の表面が、サファイアなどの異種基板1、好ましくは異種基板1が上記のような深さで削られていると、凹部底部からの第1の窒化物半導体4の成長が抑制され、凹部側面からの第1の窒化物半導体4の成長が良好となり、転位の低減の点で好ましい。また、凸部上面が下地層3である場合の凸部上面から成長した第1の窒化物半導体4の部分には、凹部開口部から成長するものに比べてやや多めの転位が見られる。しかし、凸部上部に縦方向に成長を始める窒化物半導体も、縦方向に成長する速度よりも、凹部開口部に向かって横方向に成長する傾向があり、凹凸を形成しないで縦方向に成長させた場合に比べれば転位が低減する。また、第1の窒化物半導体4上に、際度、第2及び第3の工程を繰り返すことで、凸部上部の転位をなくすることができる。また、凸部上部と凹部内部から成長した第1の窒化物半導体4は、成長の過程で接合する。

【0056】更に、第3の工程において、第1の窒化物半導体4を成長させる際に、圧力を常圧以上の加圧条件に調整することにより、第1の窒化物半導体4の表面が異常成長の少ない平坦な良好な面状態となる。

【0057】また、上記したように第2及び第3の工程を繰り返す場合、下地層3に形成した凹部上部に第1の窒化物半導体4に形成される凸部が、下地層3に形成した凸部上部に第1の窒化物半導体4に形成される凹部が、それぞれ位置するように第1の窒化物半導体4に部分的に凹凸を形成する。そして凹凸を形成された第1の窒化物半導体4上に新たな窒化物半導体を成長させる。新たな窒化物半導体は、全体的に転位の少ない窒化物半導体となり好ましい。新たな窒化物半導体としては第1の窒化物半導体4と同様のものを成長させる。また、第2及び第3の工程を繰り返す場合、第1の窒化物半導体4の膜厚を、繰り返さない場合に比べて、薄く成長させ、第1の窒化物半導体4に形成される凹部底面がサファイアなどの異種基板1面となるように第1の窒化物半導体4をエッチングすると、転位のより少ない面状態の

良好な新たな窒化物半導体が得られ好ましい。

【0058】一方、第3の工程において、凸部上面が保護膜で覆われている下地層3である場合には、凹部内部の成長は、上記とほぼ同様であるが、凸部上面に成長する第1の窒化物半導体4はやや異なる。つまり、凸部上面には保護膜15が形成されているために、凸部上面には直接第1の窒化物半導体4は成長せず、凹部内部から成長してきた第1の窒化物半導体4が保護膜15上に向かって横方向の成長により成長し、保護膜15を覆う。このように直接第1の窒化物半導体4は成長しないが、凹部内部から成長してきた第1の窒化物半導体4が横方向の成長をすることであたかも、保護膜15上に成長したかようになる。そして、凹部内部から成長する第1の窒化物半導体4及び凸部上面に成長する第1の窒化物半導体4ともに転位の低減された、さらに保護膜15上にはほとんど転位の見られない窒化物半導体となる。また、保護膜15を用いる場合も、転位のさらなる低減のために、第1の窒化物半導体4上に第2の工程及び第3の工程を繰り返し行ってもよい。

【0059】また、以下に異種基板1のその他の好ましい一実施の形態について記載する。異種基板1としては、異種基板となる材料の主面をオフアングルさせた基板、さらにステップ状にオフアングルさせた基板を用いたほうが好ましい（図6参照）。オフアングルさせた基板を用いると、表面に3次元成長が見られず、ステップ成長があらわれ表面が平坦になり易い。更にステップ状にオフアングルされているサファイア基板のステップに沿う方向（段差方向）が、サファイアのA面に対して垂直に形成されていると、窒化物半導体のステップ面がレーザの共振器方向と一致し、レーザ光が表面粗さにより乱反射されることが少なくなり好ましい。

【0060】更に好ましい異種基板1としては、(0001)面[C面]を主面とするサファイア、(112-0)面[A面]を主面とするサファイア、又は(111)面を主面とするスピネルである。ここで異種基板1が、(0001)面[C面]を主面とするサファイアであるとき、前記下地層3に形成される凹凸のストライプ形状が、そのサファイアの(112-0)面[A面]に対して垂直な軸から左右いずれかに $0.1^\circ \sim 0.7^\circ$ ずらしてストライプ形状を有していること〔窒化物半導体の例えば $\langle 1-100 \rangle$ [M軸方向]から図5に示すように垂直軸の左右のいずれかに $\theta = 0.1^\circ \sim 0.7^\circ$ ずらしてストライプを形成すること〕が好ましく、また、オフアングルのオフ角 θ （図6に示す θ ）は好ましくは $0.1^\circ \sim 0.5^\circ$ 、より好ましくは $0.1^\circ \sim 0.2^\circ$ である。

【0061】また(112-0)面[A面]を主面とするサファイアであるとき、前記凹凸のストライプ形状はそのサファイアの(11-02)面[R面]に対して垂直な軸から上記A面の場合と同様にずらしてストライプ形状

できる。なおスピネルは四方晶であるため特に図示してない。

【0065】また、以下に、オフロソルされたサフア基板のオフロソルに沿う方向が、サフア基板のA面に対して垂直に形成されてなる場合について図6を用いて説明する。オフロソルしたサフア基板1は、図6に示すようにほぼ水平なオフロソル部分Aと、段差部分Bとを有している。オフロソル部分Aの表面凹凸は少なく、ほぼ規則正しく形成されている。このようなオフロソルを有するオフロソル部分Bは、基板全体にわたって連続して形成されていることが望ましいが、特に部分的に形成されていてもよい。なおオフロソルとは、図6に示すように、複数の段差の底部を結んだ直線と、最上層のオフロソルの水平面との角度を示すものとする。また異種基板は、オフロソル角が $0.1^{\circ} \sim 0.5^{\circ}$ 、好ましくは $0.1^{\circ} \sim 0.2^{\circ}$ である。オフロソル角を上記範囲とすると、第1の窒化物半導体2表面は細かな筋状のオフロソルとなり、エピタキシャル成長表面(第2の窒化物半導体3表面)は放状のオフロソルとなる。

り、この基板を用いて得られる窒化物半導体素子は平滑で、特性も長寿命、高効率、高出力、歩留まりの向上し得る。【0066】次に、電磁波を照射して異種基板1を除去する第4の工程について説明する。

【第4の工程】第4の工程は、図1に示すように、異種基板1の第1の面上に下地層3及び第1の窒化物半導体4を成長させた後、異種基板1の第2の面から電磁波を照射し、異種基板1と接触している面の下地層3を分解し、異種基板1と下地層3とが接している共有面で分離して、異種基板1を除去する工程である。電磁波として

は、特に限定されないが、少なくとも下地層3を構成する窒化物半導体が吸収でき、さらに吸収により窒化物半導体が分解することによって異種基板1を除去できるような電磁波が挙げられる。窒化物半導体が吸収できる電磁波としては、下地層3を構成する窒化物半導体のバンドギャップエネルギーより大きい値を示す電磁波であり、例えばレーザ等を挙げることができる。具体的なレーザとしては、下地層3が吸収できる電磁波長のレーザであればよく、例えば、電磁波長が約 370nm 以下のレーザ光を発生できる各種レーザが好ましい。このような電磁波を発生するレーザとして、特に限定される長が 370nm 以下となるレーザとして、特に限定されないが、例えばエキシマレーザ[ArF (193nm)、KrF ($248, 5\text{nm}$)、XeCl (308nm) など]等が挙げられる。

【0067】電磁波の照射時間としては、特に限定されないが、異種基板1の第2の面から電磁波を照射し、下地層3が分解して異種基板1を除去できる程度に照射すればよく、電磁波の種類により適宜調整して行われる。例えば具体例としては、KrFエキシマレーザを用い、レーザ光を $1\text{m} \times 50\text{mm}$ の線状にして、異種基板1の第

を有していることが好ましく、また (111) 面を主面とするスピネルであるとき、前記凹凸のオフロソル形状はそのスピネルの (110) 面に対して上記サフア基板の場合と同様にオフロソル形状を有していることが好ましい。ここでは、凹凸がオフロソル形状の場合について記載したが、本発明においてサフア基板のA面及びB面、スピネルの (110) 面に窒化物半導体が横方向に成長し易いので、これらの面に第1の窒化物半導体4等の端面が形成されるように凹凸の形成を考慮することが好ましい。また、上記のように各面に対する垂直軸からわずかにずらしてオフロソルを形成すると表面オフロソル点で好ましい。

【0062】本発明において用いられる異種基板1について図を用いて更に詳細に説明する。図7はサフア基板の結晶構造を示すユニットセル図である。まず、C面を主面とするサフア基板を用い、凹凸はサフアA面を基準にしてオフロソル形状とする場合について説明する。例えば、図5は主面側のサフア基板の平面図である。この図はサフアC面を主面とし、オリエント(オフロソル)面をA面としている。この図5に示すように凹凸のオフロソルをA面に対して垂直な軸の左右いずれかに $\theta = 0, 1^{\circ} \sim 0.7^{\circ}$ をずらした方向で、互いに平行なオフロソルを形成する。図5に示すように、サフアC面上に窒化物半導体を選択成長させた場合、窒化物半導体は面内ではA面に対して平行な方向で成長しやすく、垂直な方向では成長しにくい傾向にある。従ってA面に対して上記のようにややずらした方向でオフロソルを設けると、オフロソルした方向の間の窒化物半導体が成長しやすくなり、ELOG成長が容易になると考えられるが詳細は定かではない。更に表面オフロソルが良好となる。

る。【0063】次に、A面を主面とするサフア基板を用いた場合、上記C面を主面とする場合と同様に、例えばオフロソル面をR面とすると、前記A面の場合と同様にR面に対して垂直な軸からわずかにずらした方向に、互いに平行なオフロソルを形成することにより、オフロソル方向に対して窒化物半導体が成長しやすいう傾向にあるため、転位の少ない窒化物半導体層を成長させることができ、さらに良好な表面オフロソルを得ることができ。

【0064】また次に、スピネル(MgAl_2O_4)に対して、窒化物半導体の成長は異方性があり、窒化物半導体の成長面を (111) 面とし、オフロソル面を (110) 面とすると、窒化物半導体は (110) 面に対して平行方向に成長しやすいう傾向がある。従って、 (110) 面に対してはほぼ垂直方向、好ましくは上記サフア基板の場合と同様にわずかにずらした方向にオフロソルを形成すると窒化物半導体層と隣接する窒化物半導体同士が保護膜の上部でつながって、転位の少ない結晶を成長

2の面全面をスキャンさせ、レーザ光を照射させる。

【0068】また、異種基板1の第2の面に電磁波を照射する際、異種基板1の第1の面上に下地層3を介して形成された第1の窒化物半導体4の面を、支持体に固定して異種基板1の第2の面から電磁波を照射してもよい。このようにウエハを固定して電磁波を照射すると、ウエハの割れを防止する点で好ましい。また、支持体に第1の窒化物半導体4の面を固定する場合、ワックス類、金属材料、接着剤などを用いてもよい。

【0069】また、第1の窒化物半導体4の面を支持体に金属等で固定する前に、金属などの形成などにより第1の窒化物半導体4の結晶性が損なわれないように、保護膜を形成してもよい。保護膜としては特に限定されないがSiO₂、SiN等を用いることができる。支持体としては、特に限定されないが、高温に耐えられ、硬く割れにくい物理的強度のある材料が挙げられ、例えば具体的には、サファイア等を用いることができる。

【0070】異種基板1上に下地層3等の窒化物半導体を成長させると、格子定数が異なるために反りが生じるが、レーザ光などの電磁波を照射する際には、異種基板1の第2の面が平らになるようにすることが、電磁波を良好に照射でき異種基板1の除去が良好となり好ましい。

【0071】異種基板1の第2の面に電磁波を照射すると、異種基板1と下地層3の接触面の窒化物半導体が分解し、異種基板1の除去が可能となる。また、ウエハを支持体に固定して電磁波を照射し異種基板1を除去する場合、異種基板1を除去後に、固定するために用いていた金属材料、ワックス類、又は接着剤等を、各材料に適した方法により除去する。この固定するために用いた材料を除去する方法としては、特に限定されないが、窒化物半導体の結晶性等へ悪影響を及ぼさないような方法が好ましい。

【0072】本発明の窒化物半導体基板の作製方法により得られる窒化物半導体基板上に形成される窒化物半導体素子を構成するデバイス構造としては、特に限定されず、いずれのデバイス構造を成長させてもよい。本発明の方法で得られる窒化物半導体基板は、転位が低減されていると共に、異種基板1の割れを防止でき、窒化物半導体にえぐれ傷が形成されていないので、本発明の窒化物半導体基板上にデバイス構造を形成してなる素子は、素子特性が良好とな。例えば窒化物半導体素子を構成する窒化物半導体としては、特に限定されず、少なくともn型窒化物半導体、活性層、及びp型の窒化物半導体が積層されていればよい。例えば、n型窒化物半導体層として、超格子構造を有するn型窒化物半導体層を有し、この超格子構造のn型層にn電極を形成することのできるn型窒化物半導体が形成されているもの等が挙げられる。活性層としては、例えばInGa_{0.5}Nを含んでなる多重量子井戸構造の活性層が挙げられる。また、窒化

物半導体素子構造を形成するその他の構成は、例えば電極、素子の形状等、いずれのものを適用させてもよい。窒化物半導体素子の一実施の形態を実施例に参考例として示したが、これに限定されない。

【0073】本発明において、窒化物半導体を成長させる方法は、特に限定されないがMOVPE（有機金属気相成長法）、HVPE（ハライド気相成長法）、MBE（分子線エピタキシー法）、MOCVD（有機金属化学気相成長法）等、窒化物半導体を成長させるのに知られている全ての方法を適用できる。好ましい成長方法は、MOCVD法であり、結晶をきれいに成長させることができる。しかし、MOCVD法は時間がかかるため、膜厚が厚い場合には時間の短い方法で行うことが好ましい。また使用目的によって種々の窒化物半導体の成長方法を適宜選択し、窒化物半導体の成長を行うことが好ましい。

【0074】

【実施例】以下に本発明の一実施の形態である実施例を示す。しかし、本発明はこれに限定されない。

【0075】【実施例1】実施例1における各工程を図1～図4を用いて示す。

【0076】【第1の工程】異種基板1として、図6に示すようにステップ状にオフアングルされたC面を主面とし、オフアングル角 $\theta = 0, 15^\circ$ 、ステップ段差およそ200Å、テラス幅Wおよそ800Å、オリフラ面をA面とするサファイア基板1を用いる。

【0077】＜下地層3＞上記サファイア基板1上に、下記のバッファ層12と高温成長の窒化物半導体13とを成長させ、下地層3を形成する（図2参照）。

（バッファ層12）このサファイア基板1をMOCVDの反応容器内にセットし、温度を510℃にして、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板1上にGaNよりなるバッファ層12を200Åの膜厚で成長させる。

（高温成長の窒化物半導体13）バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGaNよりなる高温成長の窒化物半導体13を5μmの膜厚で成長させる。

【0078】【第2の工程】次に、バッファ層12及び高温成長の窒化物半導体13からなる下地層3を成長後、ストライプ状のフォトリソを形成し、CVD装置によりストライプ幅（凸部の上部になる部）3μm、ストライプ間隔（凹部底部となる部分）15μmにパターニングされたSiO₂膜を形成し、続いて、RIE装置によりSiO₂膜の形成されていない部分の高温成長の窒化物半導体13をサファイア基板1を露出させ、さらにサファイア基板1を、ほぼ2000Åの膜厚で成長させる。

の深さまでエッチングして凹凸を形成することにより、凹部側面に下地層 3 を構成する窒化物半導体の面を露出させる。凹凸を形成した後、凸部上部の SiO_2 を除去することにより凹凸を形成する [図 3 (a-1) 参照]。なお、下地層 3 に形成される凹凸のストライプ方向は、図 5 に示すように、オリフラ面に対して垂直な軸から右側に 0.35° ずれた方向で形成する。

【0079】 [第 3-1 の工程] 次に、下地層 3 に凹凸を形成した後、ウェハを MOCVD の反応容器に移し、 1050°C にて、原料ガスに TMG、アンモニア、 $\text{Cp}^*\text{2Mg}$ (シクロペンタジエニルマグネシウム) を用い、アンドープの GaIn よりなる第 2 の窒化物半導体 17 を $15\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる [図 4 (a-4)、及び図 3 (a-2) 参照]。但し、第 2 の窒化物半導体 17 の成長速度は、 $3\mu\text{m}/\text{時間}$ とした。また、第 3-1 の工程により、凹部底部にはストライプ状に空隙が形成されている。また、凹部上方部に成長した第 2 の窒化物半導体 17 にはほとんど転位が見られない。

【0080】 [第 3-2 の工程] 次に、第 2 の窒化物半導体 17 上に、アンドープの GaIn からなる第 3 の窒化物半導体 18 を HVPE 装置により $200\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる [図 4 (a-4) 及び図 3 (a-3) 参照]。但し、第 3 の窒化物半導体 18 の成長速度は、 $50\mu\text{m}/\text{時間}$ とした。

【0081】 [第 4 の工程] 次に、図 1 に示すように、サファイア基板 1 の第 3 の窒化物半導体 18 が形成されていない面から、波長 248nm の KrF エキシマレーザを用いて、出力 $600\text{J}/\text{cm}^2$ で、レーザ光を $1\text{m} \times 50\text{mm}$ の線状にして、サファイア基板 1 の下地層 3 等が形成されていない第 2 の面全面をスキャンして照射する。レーザを照射することにより、サファイア基板 1 と下地層 3 との界面を分解することでサファイア基板 1 を除去することができ、下地層 3、第 2 の窒化物半導体 17、及び第 3 の窒化物半導体 18 からなる窒化物半導体基板を得ることができる。得られた窒化物半導体基板は、レーザ照射する際にサファイア基板 1 の割れが防止でき、下地層 3 のサファイア基板 1 を除去された面にはえぐれ傷が生じてなく、良好にサファイア基板 1 を除去することができたので、除去面の良好な、しかも転位の低減されている良好な基板である。

【0082】 [実施例 2] 実施例 1 において、第 2 の工程を下記のように変更する他は同様にして窒化物半導体基板を作製する。

【0083】 [第 2 の工程] 下地層 3 を成長後、下地層 3 上にストライプ状のフォトリソマスクを形成し、CVD 装置によりストライプ幅 $15\mu\text{m}$ 、ストライプ間隔 (凹部の開口部の幅) $2\mu\text{m}$ の SiO_2 よりなる保護膜 15 を $1\mu\text{m}$ の膜厚で形成し、続いて、RIE 装置によりサファイア基板 1 までエッチング、さらにサファイア基板 1 を、ほぼ 2000 オングストロームの深さまでエッチン

グして凹凸を形成することにより下地層 3 を構成する窒化物半導体面を露出させる [図 3 (b-1) 参照]。凸部上面には保護膜 15 が形成されている。なお、下地層 3 に形成される凹凸のストライプ方向は、図 5 に示すように、オリフラ面に対して垂直な軸から右側に 0.35° ずれた方向で形成する。

【0084】 上記のような第 2 の工程の後、実施例 1 と同様に第 3-1 の工程、第 3-2 の工程、及び第 4 の工程を行い、サファイア基板 1 を除去してなる窒化物半導体を得る。ここで、第 3-1 の工程により第 2 の窒化物半導体 17 を成長させた後、保護膜 15 で覆われている凸部上方部に成長した第 2 の窒化物半導体 17 及び凹部上部に成長した第 2 の窒化物半導体 17 にはほとんど転位が見られない。また、凹部底部のサファイア基板 1 と第 2 の窒化物半導体 17 の間には空隙が形成されている。以上のようにして得られた窒化物半導体基板は、レーザ光を照射することで良好にサファイア基板 1 を除去でき、実施例 1 と同様にえぐれ傷がなく良好であり、また転位も良好に低減されている。

【0085】

【発明の効果】 本発明の窒化物半導体基板の作製方法は、上記の如く、特定の ELOG 成長を用いることによって異種基板と異種基板上に成長する窒化物半導体との間に、空隙を部分的に形成することができ、このような状態で異種基板に電磁波を照射すると、異種基板と接している窒化物半導体が分解して異種基板を分離して除去することができる。さらに電磁波を照射することで窒化物半導体が分解するが、この際に発生する N_2 ガスが ELOG 成長によって形成された空隙に広がり、ガス圧による異種基板の割れを良好に防止することができると共に、その割れにより起こっていた窒化物半導体のえぐれ傷をも良好に防止することができる。その結果、えぐれ傷のなく転位の低減された結晶性及び面状態の良好な窒化物半導体基板を得ることができる。さらにまた、本発明の窒化物半導体基板の作製方法は、従来の技術に比べて、簡略化され、さらに歩留まりの向上が可能となる。さらにまた、本発明の作製方法では、大口径基板の作製が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明の一実施の形態であるウェハに電磁波を照射している模式的断面図である。

【図 2】 図 2 は、本発明に用いられる ELOG 成長の各工程により得られるウェハの模式的断面図である。

【図 3】 図 3 は、本発明に用いられる ELOG 成長の各工程により得られるウェハの模式的断面図である。

【図 4】 図 4 は、本発明に用いられる ELOG 成長の各工程により得られるウェハの模式的断面図である。

【図 5】 図 5 は、下地層に形成される凹凸のストライプ方向を説明するための基板主面側の平面図である。

【図 6】 図 6 は、本発明に用いられる異種基板の主面が

ステップ状にオフアングルされている場合の基板の一部を拡大して示した模式的断面図である。

【図7】図7は、サファイアの面方位を示すユニットセル図である。

【符号の説明】

1・・・異種基板

3・・・下地層

4・・・第1の窒化物半導体

12・・・バッファ層

13・・・高温成長の窒化物半導体

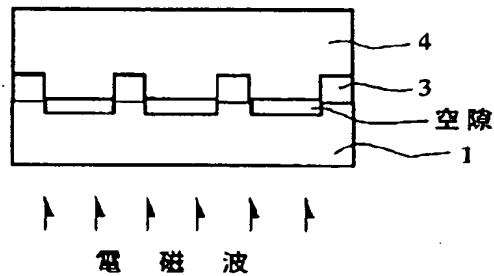
15・・・保護膜

17・・・第2の窒化物半導体

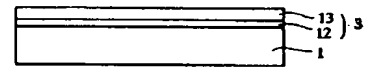
18・・・第3の窒化物半導体

【図1】

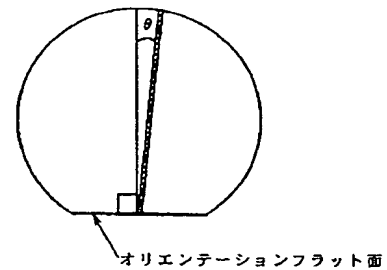
【電磁波を照射】



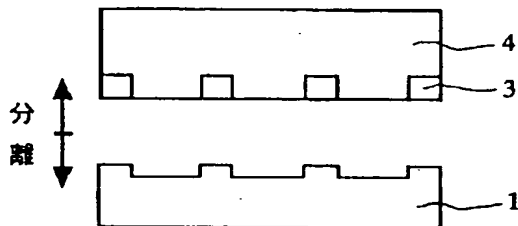
【図2】



【図5】



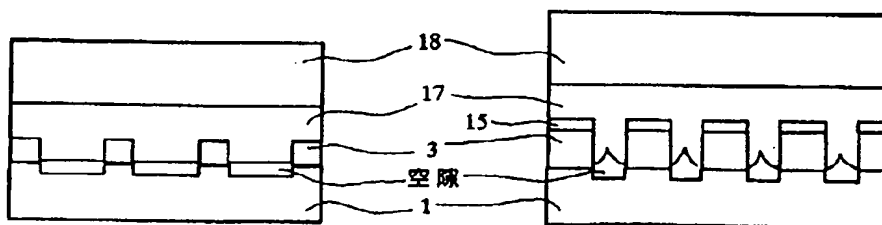
【異種基板を分離】



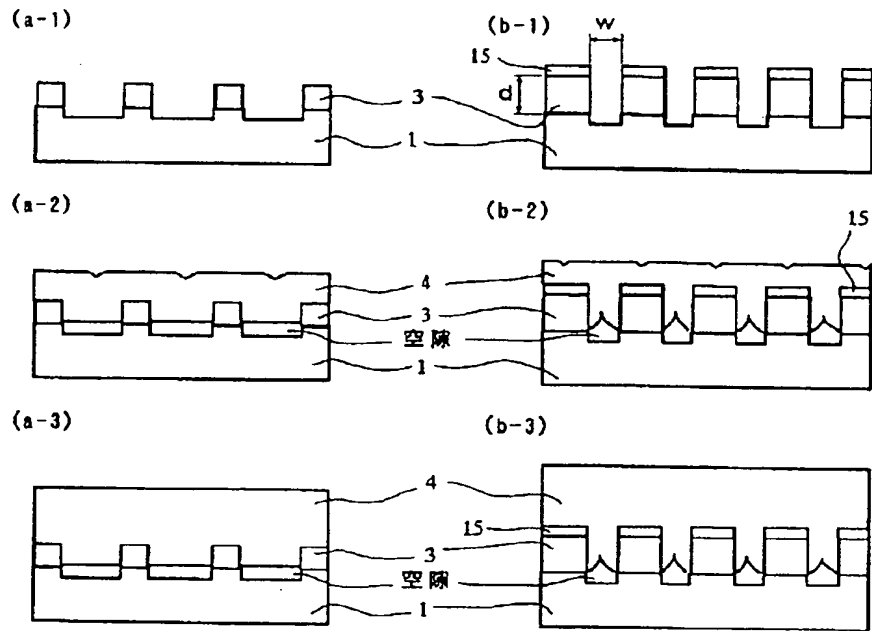
【図4】

(a-4)

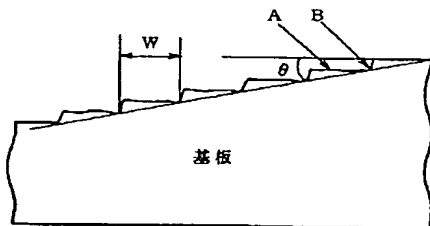
(b-4)



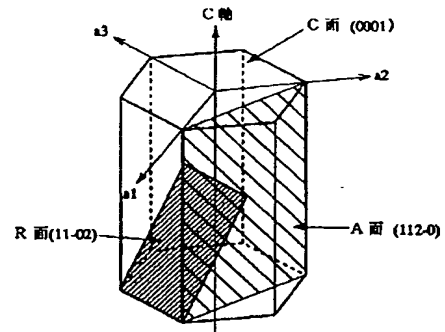
【図3】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K030 AA11 AA13 AA17 BA08 BA38
CA01 CA12 DA08 FA10 HA03
LA12
5F041 AA31 AA40 CA23 CA40 CA46
CA65 CA67 CA74 CA75
5F045 AA04 AB09 AB14 AB17 AB18
AC08 AC12 AD07 AD08 AD09
AD10 AD11 AD12 AD13 AD14
AD15 AF02 AF03 AF04 AF09
AF12 AF13 AF20 BB12 BB13
CA10 CA12 CA13 DA53 HA11
HA12